

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

BM

ABS HITSTR 4

ANSWER 4 OF 10 CAPLUS COPYRIGHT 1997 ACS

1993:410430 CAPLUS

119:10430

TI Antimicrobial modified polyurethane elastic fibers with deodorizing effects

IN Kawamura, Makoto; Takahashi, Hideaki

PA Fuji Spinning Co Ltd, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

PI JP 05033217 A2 930209 Heisei

AI JP 91-206412 910723

DT Patent

LA Japanese

AB Title fibers are obtained by mixing antimicrobial agents encapsulated by porous SiO<sub>2</sub> with av. particle size (P) .1 to req. 5 .mu.m and powd. amorphous silicate of divalent Zn, Cu, and/or Ni in polyurethane solns. and spinning. Thus, mixing 0.5 part SiO<sub>2</sub> microcapsules (P 2.2 .mu.m) contg. polyhexamethylene biguanide HCl salt and 4.5 parts KD 211 (ZnO-contg. silicate) with 100 parts MDI-polytetramethylene ether glycol copolymer, wet spinning, and dyeing gave a 140-denier fiber with 300% modulus 0.311 g/denier, showing good antimicrobial property after 10-times washing and 70% deodorizing effect in a test using Me<sub>3</sub>N or H<sub>2</sub>S.

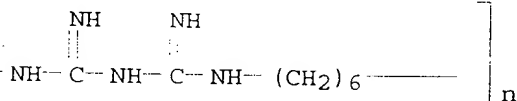
IT 32289-58-0

RL: USES (Uses)

(antimicrobial agents, silica microcapsules contg., for spandex fibers)

RN 32289-58-0 CAPLUS

CN Poly(iminocarbonimidoyliminocarbonimidoylimino-1,6-hexanediyl), hydrochloride (9CI) (CA INDEX NAME)



⊗<sub>x</sub> HCl

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-33217

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
D 0 1 F	6/94	A	7199-4L	
	1/10		7199-3B	
	6/70	B	7199-3B	
D 0 2 G	3/32		7199-3B	
	3/38		7199-3B	

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-206412

(22)出願日 平成3年(1991)7月23日

(71)出願人 000005359

富士紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号

(72)発明者 川村 誠

和歌山県和歌山市西浜2丁目8番15号

(72)発明者 高橋 秀明

愛知県宝飯郡小坂井町大字伊奈字南山新田  
350番地

(74)代理人 弁理士 大野 克躬 (外1名)

(54)【発明の名称】 改質ポリウレタン弾性繊維

(57)【要約】

【目的】 繊維物性を損うことなく、抗菌、消臭性能を具備せしめ、しかも染色してもこれらの性能が維持される、改質ポリウレタン弾性繊維を提供する。

【構成】 ポリウレタン重合体溶液中に、抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉末を混合し、該溶液を紡糸する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン重合体溶液中に、平均粒径が5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉末を混合し、該溶液を紡糸して得られた改質ポリウレタン弾性繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌・脱臭性能を具備した改質ポリウレタン弾性繊維に関するもので、通常のポリウレタン弾性繊維を用いたコアスパンヤーンやフィラメントツイストヤーン等の糸、編織物、不織布等の分野に利用可能な、本来の弾性的性能以外に、抗菌・脱臭性能を具備した改質ポリウレタン弾性繊維を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】抗菌又は／及び消臭性能を繊維又は繊維製品に付与させるため、これらの性能を具備した物質を混入したり、加工処理する手段が従来より多数提案されている。例えば、これら性能を具備した物質を繊維中に混入した例として、特開昭54-147220号には銅又は銅化合物をアクリルニトリル系繊維中に混入させることが、特開平2-99606号には酸化亜鉛と二酸化ケイ素からなるケイ酸亜鉛微粒子をポリエステル繊維中に混入させることが、又、特開平3-59108号には無機及び／又は有機ゲルマニウム化合物を合成繊維中に混入させることが開示されている。しかし、ポリウレタン弾性繊維に抗菌・消臭性能を付与させる試みは全くなされていなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の技術による繊維は、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル等の合成繊維であり、これらの繊維はそれ自体糸、編織物としての製品となり、衣料の場合には直接身体に接するという用途上及び保健上見地からの要望に応じて開発されたものである。しかし、ポリウレタン弾性繊維は、その特性からそれ自体のみで編織物にされることなく、他の天然、合成繊維との組合せにより使用される。即ちコアスパンヤーン系ではポリウレタン弾性繊維を芯とし綿スライバーで被覆し、フィラメントツイストヤーン系では綿糸、ポリアミドフィラメント等をポリウレタン繊維を芯として被覆している。織物とする場合はこれらのコアスパンヤーン糸やツイストスパンヤーン糸単独で、又は他の繊維と共に織成され、編物においても他の合成繊維等と共に交編成され、ポリウレタン弾性繊維の糸、編織物中に占める割合は非常に低いのが通例である。従って、被覆したり編織時に併用する繊維に抗菌・消臭性能を付与するのみで、従来はポリウレタン弾性繊維自体に抗菌・消臭効果を付与することについては考慮されていなかった。

【0004】しかしながら、本発明者等は、上記のような使用状態であってもポリウレタン弾性繊維自体に抗菌・消臭性能を具備させておけばその効果を更に増加することができ、また、被覆や編織成時に併用する繊維に抗菌・消臭性能が付与されていない場合にもポリウレタン弾性繊維に抗菌・消臭性能を付与することによって、製品に該性能について徐放性効果を与えることができることを予期し、研究の結果、本発明に到達したものである。

10 【0005】本発明者等は、繊維自体が有する本来の性能を損うことなく抗菌・消臭性能を併せ持つと共に、染色してもその効果が発揮され安全性にも優れたポリウレタン弾性繊維を得ることを目的として鋭意検討した結果、抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉末を、ポリウレタン重合体溶液中に適量混合し紡糸することにより本発明を完成したものである。

## 【0006】

20 【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径が5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉末をポリウレタン重合体溶液に混合し、該重合体溶液を紡糸することによって得られる改質ポリウレタン弾性繊維に係るものである。

【0007】本発明において用いられるポリウレタン重合体溶液は、ポリエーテル系、ポリエステル系又はポリエーテル・エステル系等の末端に水酸基を有する線状ポリヒドロキシ化合物と、過剰のジイソシアネート化合物、及び実質的に2個の活性な水素基を有する鎖伸長剤を極性溶媒中で反応させて得られる、所謂柔いセグメントと硬いセグメントとからなる実質的に線状のポリウレタン重合体溶液であり、特に原料や製造方法等が限定されるものではない。又、該ポリウレタン重合体溶液を用いて本発明の改質ポリウレタン弾性繊維を成形する方法は乾式又は湿式紡糸法等の公知の方法でよい。そしてその織度は特に限定されるものではない。又、ポリウレタン重合体溶液中に、通常用いられる酸化チタン等の艶消剤、紫外線防止剤、酸化防止剤等を添加することができる。

40 【0008】本発明に用いられる抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルは、抗菌剤溶液に球形多孔質シリカを浸漬、乾燥する等の手段によって得られ、抗菌剤としては、ケイ素を含有する第4アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム、ポリヘキサメチレンバイグアナイド塩酸塩、パラクロルメタキシレノール等が挙げられる。該抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルは、紡糸時にノズル詰りや糸切れが発生するのを防止するため、5ミクロン以下であることが好ましい。

50 【0009】又、本発明で用いられる亜鉛、銅又はニッ

ケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体は平均粒径が上述の多孔質シリカマイクロカプセル同様に5ミクロン以下が好ましい。この重金属の無定形ケイ酸塩粉体は、例えば特開平 2-265644号に開示されている方法によって得られたものを乾燥して用いることができる。

【0010】後述する実施例の記載から明らかな通り、上記の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセル単独、又は無定形ケイ酸塩粉体の単独では効果が低く、両者を混合して始めて本発明の効果が得られる。多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体の混合割合は、多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体が重量比で 1:5~1:10の範囲となるように混合することが好ましい。また、ポリウレタン重合体に対する多孔質シリカマイクロカプセルと、無定形ケイ酸塩粉体との合計の混合割合は、5~10重量%の範囲で選定される。

【0011】ポリウレタン重合体溶液に多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体を混合し紡糸するには、ポリウレタン重合体溶液に直接これら添加材を添加して紡糸するか、又は予めポリウレタン重合体溶液と同一の溶媒に添加材を分散させ、紡糸直前にポリウレタ\*

脱臭率(%) = [(初期ガス濃度 - 残留ガス濃度) / (初期ガス濃度)] × 100

【0014】抗菌性能は、繊維製品衛生加工協議会の抗菌防臭加工製品の加工効果評価試験マニュアルの菌数測定法にて測定した。その方法は次の通りである。

#### 【0015】菌数測定法

黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus IF0 12732) を試験菌体とし、これを予め普通ブイヨン培地で 5~30 × 10<sup>6</sup> 個/mlとなるよう培養調製し、試験菌懸濁液とする。該懸濁液 0.2mlを滅菌処理したネジ付バイアル瓶中の試料 0.2gに均一に接種し、35~37℃、18時間静置培養後、容器中に滅菌緩衝生理食塩液を20ml加え、手で振幅約30cmで25~30回強く振盪して試験中の生菌を液中に分散させる。この分散菌液より滅菌緩衝生理食塩液で希釈系列を作り、各段階の希釈液 1mlを各々滅菌シャーレ※

\* ン重合体溶液に該分散液を1定量ずつ注入混合し紡糸するか、或いは予めポリウレタン重合体溶液の1部中に添加材を分散させておき、該分散液を紡出直前に1定量ずつポリウレタン重合体溶液に注入しながら紡糸する等の如何なる方法によってもよい。本発明の改質ポリウレタン弾性繊維は、前述した如く、従来より知られているポリウレタン弾性繊維の多種の用途に利用することができる。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。実施例中の部はすべて重量部を示す。

【0013】織度、強度、伸度は日本化学繊維協会技術委員会、スパンデックス技術小委員会、昭和53年10月発行の「ポリウレタンフィラメント糸試験方法」により測定した。又、300%モジュラスは300%伸長時における抗張力(g/d)を測定した。消臭性能の測定は、試料を70℃、1時間予備乾燥した後に標準状態の雰囲気下にさらし、試料10gを3リットルのテドラーバック内に夫々トリメチルアミン 100ppm、硫化水素 100ppm、アンモニア 100ppmの濃度を封入した雰囲気下で1時間処理し、処理後のガス濃度の変化を測定し次式で求めた。

※に入れ、標準寒天培地の約15ml混釈平板を作成(同一希釈につき平板2枚を作成)する。これを35~37℃で24~48時間培養した後、生育したコロニー数を計測し、その希釈倍数を乗じて試料中の生菌数を算出した。希釈倍数は培養容器中の菌分散液を基準としたもので、次式より算出した。

生菌数 = コロニー数 × 20 × 希釈倍数

そして効果の判定は無加工標準布と試料3検体の平均菌数を基に次式で増減値差を求め、1.6以上を抗菌効果有りとした。

#### 【0016】

【数1】

$$\text{増減値差} = \log \left( \frac{\bar{B}}{\bar{A}} \right) - \log \left( \frac{\bar{C}}{\bar{A}} \right)$$

$\bar{A}$  : 無加工標準布に試験菌を接種直後、分散回収した平均菌数

$\bar{B}$  : 無加工標準布に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

$\bar{C}$  : 試料に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

#### 【0017】実施例1

平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール2,644部に対し、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート595部を反応容器に加え、N<sub>2</sub>雰囲気下80~90℃で60分攪拌反応させてプレポリマーを作成後ジメチルホルムアミド3,239部で希釈した。別に準備したジ☆50

☆メチルホルムアミド6,747部とエチレンジアミン8部、ジエタノールアミン1部の溶液にこの溶媒希釈プレポリマーを添加、攪拌反応して粘稠な濃度27%ポリウレタン重合体溶液を得た。ポリヘキサメチレンバイグアナイド塩酸塩20%水溶液を球形多孔質シリカに浸漬、乾燥させ、49%内包させた平均粒径2.2ミクロンの多孔質シリ

5

カマイクロカプセル（以下添加材Aと略称する）4部と平均粒径1ミクロンの酸化亜鉛からなる無定形ケイ酸塩粉末（ラサ工業株式会社製、商品名KD-211）（以下添加材Bと略称する）36部をジメチルホルムアミド100部に分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体100部に対し添加材Aが0.5部、添加材Bが4.5部の割合で混入されるように該分散溶液を添加した。該溶液を直径0.1m/mの孔径を有する孔数20個の紡糸口金より湿式紡糸し140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料2）を得た。この物性は繊維度140（d）、強度1.275（g/d）10、伸度554（%）、300%モジュラス0.311（g/d）であった。

【0018】比較のために添加材Aと添加材Bとを添加しないで紡出した140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料1）を得た。この物性は繊維度144（d）、強度1.361（g/d）、伸度575（%）、300%モジュラス\*

6

\*0.321（g/d）であり、試料1と比較しても添加材を加えた試料2の物性は劣っていなかった。又、試料2を酸性染料（日本化薬株式会社製、Kayanol Blue N2G）を用いて浴比1:50、酸性染料2%（o.w.f.）、酢酸約3.0%を添加し、90℃で約30分間染色後、湯洗及び水洗し、染色されたポリウレタン弾性繊維（試料3）を得た。同様にして試料1を酸性染料で染色して染色されたポリウレタン弾性繊維（試料4）を得た。試料1、2、3、4についてJIS 0217-1976「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」2.2(1)洗い方番号103に基づいて洗濯をし、洗濯0、10回の抗菌性能試験と、試料1、2、3、4についてトリメチルアミン、硫化水素に対する消臭性能を測定しその結果を表1に示した。

【0019】

【表1】

項目 試料No	抗 菌 性 能			
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定
試料 1	0.5	無し	0.5	無し
試料 2	3.6	有り	5.5	有り
試料 3	3.6	有り	5.5	有り
試料 4	0.5	無し	0.5	無し

項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料 1	100	71	29	100	100	0
試料 2	100	30	70	100	30	70
試料 3	100	28	72	100	29	71
試料 4	100	74	26	100	100	0

【0020】表1の結果から明らかな如く、ポリウレタン重合体溶液に添加材A及び添加材Bを添加した改質ポリウレタン弾性繊維は、染色の有無に関係なく、試料1、4の無混合品に比べ抗菌・消臭性能を具備しており、洗濯によってもこれらの性能が失われることはなかった。

【0021】実施例2

予めジメチルホルムアミド100部に添加材Aを7部、添加材Bを45.5部分散させておき、紡糸直前に実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体100部に対し、添加材Aが1部、添加材Bが6.5部になるように混合添加し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料5）※50

※を得た。この物性値は繊維度142（d）、強度1.269（g/d）、伸度560（%）、300%モジュラス0.322（g/d）であった。又、試料5を実施例1同様に染色処理し試料6を得た。同様に予めジメチルホルムアミド100部に添加材Aを9部、添加材Bを51部分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体100部に対し添加材Aが1.5部、添加材Bが8.5部になるように混合添加し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料7）を得た。この物性値は繊維度141（d）、強度1.410（g/d）、伸度580（%）、300%モジュラス0.341（g/d）であった。又、試料7を実施例1同様に染色処理し試料8を得た。試料5～8について実施例1同様に抗菌性能、

消臭性能を測定しその結果を表2に示す。

\*【表2】

【0022】

\*

項目 試料No	抗 菌 性 能			
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定
試料5	4.2	有り	5.5	有り
試料6	4.2	有り	5.5	有り
試料7	5.1	有り	5.5	有り
試料8	5.1	有り	5.5	有り

項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料5	100	10	90	100	17	83
試料6	100	8	92	100	15	85
試料7	100	8	92	100	9	91
試料8	100	5	95	100	2	98

【0023】表2の結果より、添加材A、添加材Bの添加量を変化させても改質ポリウレタン弾性繊維は物性値にも異状がなく、また表1の試料1、4に比べて抗菌・消臭性能が著しく向上していた。

【0024】比較例1

実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液を用いて、予めジメチルホルムアミド100部に添加材Aのみを5部分散させて、紡糸直前にポリウレタン重合体100部に対し添加材Aが0.3部及び0.5部になるように混合して夫々のポリウレタン重合体溶液を実施例1と同※

※様に紡糸し、140デニールのポリウレタン弾性繊維(試料9、10)を得た。その物性は試料9では織度141(d)、強度1.413(g/d)、伸度578(%)、300%モジュラス0.341(g/d)で、試料10では織度140(d)、強度1.288(g/d)、伸度575(%)、300%モジュラス0.325(g/d)であり、糸質としては異状なかった。夫々の試料について抗菌・消臭性能を測定しその結果を表3に示した。

【0025】

【表3】

項目 試料No	抗 菌 性 能					
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定		
試料9	1.1	無し	1.0	無し		
試料10	1.7	有り	1.7	有り		
項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料9	100	72	28	100	100	0
試料10	100	70	30	100	100	0

【0026】表3から明らかな如く、添加材A単独をポ★50★リウレタン重合体溶液に混合したポリウレタン弾性繊維

は、添加材Aをポリウレタン重合体 100部に対し 0.5部混合させた場合には抗菌性能は具備されるがその割合は低く、硫化水素に対する消臭性能はなく、添加材Aを単独で混合したのみでは所望の目的を達成することができない。

#### 【0027】比較例2

実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液を用いて、予めジメチルホルムアミド 100部に対し添加材Bのみを50部分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体 100部に対し添加材Bが 5部及び 7.5部になる

\*と同様に紡糸し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料11, 12）を得た。その物性は試料11では織度 142 (d), 強度 1.269 (g/d), 伸度 560 (%), 300%モジュラス 0.322 (g/d) で、試料12では織度 140 (d), 強度 1.36 (g/d), 伸度 575%, 300%モジュラス 0.328 (g/d) であり、糸質としては異状なかった。夫々の試料について抗菌・消臭性能を測定しその結果を表4に示した。

#### 【0028】

【表4】

ように混合し夫々のポリウレタン重合体溶液を実施例1\*

項目 試料No	抗 菌 性 能					
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定		
試料11	1.3	無し	1.1	無し		
試料12	1.5	無し	1.2	無し		
項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料9	100	30	70	100	28	78
試料10	100	8	92	100	9	91

【0029】表4から明らかな如く、添加材Bのみを混合したポリウレタン弾性繊維は、消臭性能は具備しているが抗菌性能に劣り、添加材Bのみの混合では所望の目的を達成することはできない。

#### 【0030】応用例

予めジメチルホルムアミド 100部に対し添加材Aを 9部、添加材Bを51部分散させておき、実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液に、紡糸直前にポリウレタン重合体 100部に対し添加材Aが1.5部、添加材Bが 8.5部になるように分散液を混合添加し、直径 0.1mmφの孔数6個を有する紡糸口金より湿式紡糸法で40デニールの改質ポリウレタン弾性繊維を得た。該改質ポリウレタン弾性繊維を芯として、抗菌・消臭処理をし※40

※ていないS燃14デニールのナイロン糸で被覆し、更にZ燃14デニールのナイロン糸でダブル被覆した糸を公知の方法により作った。該糸と30デニールナイロン糸を 1:1給糸でパンティストッキング編機によりパンティストッキング30足を試編した。この各試料をJIS L 0217-1976「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」2.2(1) 洗い方番号103に基づいて0, 10, 20, 30, 40, 50回洗濯し、その都度レッグ部より大きさ10cm×10cmの試料を採取し、抗菌・消臭性能を測定し表5に示した。尚、この試料中の改質ポリウレタン弾性繊維の占める重量割合は約15%であった。

#### 【0031】

【表5】



抗 菌 性 能			消 臭 性 能					
洗 濯 回 数	増減値差	判定	アンモニア (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
			0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
0	1.8	有り	100	48	52	100	78	22
10	4.2	有り	100	48	52	100	80	20
20	4.2	有り	100	46	54	100	80	20
30	4.1	有り	100	44	56	100	80	20
40	4.1	有り	100	48	52	100	78	22
50	4.0	有り	100	44	56	100	80	20

【0032】本応用例からも明らかな如く、改質ポリウレタン弾性繊維に他の抗菌・消臭性能のない繊維を被覆したとしても改質ポリウレタン弾性繊維の具備した抗菌・消臭性能について徐放的効果が顕出されることか明らかで実用的である。

【0033】

【発明の効果】上述の実施例、応用例から明らかなように、本発明によればポリウレタン重合体溶液中に、平均\*

\* 粒径 5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、紡糸した改質ポリウレタン弾性繊維は、物性を損うことなく抗菌・消臭性能が充分具備され、しかも染色してもこれらの性能は失われず、又、他の非抗菌・非消臭繊維と共に用いてもその徐放的効果が発揮される改質ポリウレタン弾性繊維を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

D 0 3 D 15/00

D 0 4 B 1/18

識別記号

庁内整理番号

E 7199-3B

7199-3B

F I

技術表示箇所

## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

BG

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

[WWW.DERWENT.CO.UK](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

[WWW.DERWENT.CO.JP](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):****(19)【発行国】**

日本国特許庁 ( J P )

**(19)[ISSUING COUNTRY]**

Japanese Patent Office (JP)

**(12)【公報種別】**

公開特許公報 ( A )

**Laid-open (Kokai) patent application number (A)****(11)【公開番号】**

特開平 5 - 3 3 2 1 7

**(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]**

Unexamined Japanese Patent 5-33217

**(43)【公開日】**

平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 2 月 9 日

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

February 9th, Heisei 5 (1993)

**(54)【発明の名称】**

改質ポリウレタン弾性繊維

**(54)[TITLE]**

The reformed polyurethane elastic fiber

**(51)【国際特許分類第 5 版】**

D01F 6/94 A 7199-4L  
 1/10 7199-  
 3B  
 6/70 B 7199-  
 3B 3/32  
 D02G 3/38  
 7199-3B  
 3/38 7199-  
 3B  
 D03D 15/00 E  
 7199-3B  
 D04B 1/18  
 7199-3B

**(51)[IPC]**

D01F 6/94 A 7199-4L  
 1/10 7199-3B  
 6/70 B 7199-3B  
 D02G 3/32 7199-3B  
 3/38 7199-3B  
 D03D 15/00 E 7199-3B  
 D04B 1/18 7199-3B

**【審査請求】**

未請求

**[EXAMINATION REQUEST]**

UNREQUESTED

**【請求項の数】 1****[NUMBER OF CLAIMS] One****【全頁数】 7****[NUMBER OF PAGES] Seven****(21)【出願番号】**

特願平 3 - 2 0 6 4 1 2

**(21)[APPLICATION NUMBER]**

Japanese Patent Application No. 3-206412

(22) 【出願日】 (22)[DATE OF FILING]  
平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 7 月 2 3 日 July 23, Heisei 3 (1991)

(71) 【出願人】 (71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】 [ID CODE]  
0 0 0 0 0 5 3 5 9 000005359

【氏名又は名称】  
富士紡績株式会社 Fuji Spinning Co., Ltd.

【住所又は居所】 [ADDRESS]  
東京都中央区日本橋人形町 1 丁目 1 8 番 1 2 号

(72) 【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 川村 誠 Makoto Kawamura

【住所又は居所】 [ADDRESS]  
和歌山県和歌山市西浜 2 丁目 8 番 1 5 号

(72) 【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 高橋 秀明 Hideaki Takahashi

【住所又は居所】 [ADDRESS]  
愛知県宝飯郡小坂井町大字伊奈字南山新田 3 5 0 番地

(74) 【代理人】 (74)[PATENT AGENT]

【弁理士】 [PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】  
大野 克躬 (外 1 名) Katsuyumi Ono (et al.)

**(57)【要約】****【目的】**

繊維物性を損うことなく、抗菌、消臭性能を具備せしめ、しかも染色してもこれらの性能が維持される、改質ポリウレタン弾性繊維を提供する。

**【構成】**

ポリウレタン重合体溶液中に、抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、該溶液を紡糸する。

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

ポリウレタン重合体溶液中に、平均粒径が5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、該溶液を紡糸して得られた改質ポリウレタン弾性繊維。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、抗菌・脱臭性能を具備した改質ポリウレタン弾性繊維に関するもので、通常のポリ

**(57)[SUMMARY]****[OBJECT]**

To provide the reformed polyurethane elastic fiber which has anti-microbe and deodorant ability without impairing fabric property and even if it is dyed, retains these performance.

**[SUMMARY OF THE INVENTION]**

The amorphous silicate powder chosen out of bivalent heavy metal of zinc, copper, or nickel and the porous silica microcapsule which carried out the inclusion of the antimicrobial are mixed in the polyurethane polymer solution, fiber-formation of this solution is going to be carried out.

**[CLAIMS]****[CLAIM 1]**

The amorphous silicate fine particle selected out of bivalent heavy metal of zinc, copper, or nickel is mixed with the porous silica microcapsule to which the inclusion of the antibacterial agent 5 microns or less of the average particle diameter has been carried out, into the polyurethane polymer solution.

The reformed polyurethane elastic fiber obtained by carrying out fiber-formation of this solution.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the reformed polyurethane elastic fiber which comprised the anti-microbe \* deodorizing property.

The reformed polyurethane elastic fiber which

ウレタン弾性繊維を用いたコア  
スパンヤーンやフィラメントツ  
イストヤーン等の糸、編織物、  
不織布等の分野に利用可能な、  
本来の弾性的性能以外に、抗  
菌・脱臭性能を具備した改質ポ  
リウレタン弾性繊維を提供する  
ものである。

can be utilized for fields, such as the threads  
using the usual polyurethane elastic fiber, such  
as a cored yarn and a filament twist yarn, a knit  
fabric, and a nonwoven fabric, and which  
comprised the anti-microbe \* deodorizing  
property besides the inherent elastic property is  
provided.

【0002】

[0002]

## 【従来の技術】

抗菌又は／及び消臭性能を繊維  
又は繊維製品に付与させるた  
め、これらの性能を具備した物  
質を混入したり、加工処理する  
手段が従来より多数提案されて  
いる。例えば、これら性能を具  
備した物質を繊維中に混入した  
例として、特開昭 54-147220  
号には銅又は銅化合物をアクリ  
ルニトリル系繊維中に混入させ  
ることが、特開平 2- 99606  
号には酸化亜鉛と二酸化ケイ素  
からなるケイ酸亜鉛微粒子をポ  
リエステル繊維中に混入させる  
ことが、又、特開平 3- 59108  
号には無機及び／又は有機ゲル  
マニウム化合物を合成繊維中に  
混入させることが開示されてい  
る。しかし、ポリウレタン弾性  
繊維に抗菌・消臭性能を付与さ  
せる試みは全くなされていなか  
った。

## [PRIOR ART]

Much means is proposed conventionally to mix  
the substance which comprised these  
properties and process in order to provide fiber  
or a fiber product anti-microbe or/ and  
deodorant ability.

For example, in Unexamined Japanese  
Patent 54-147220, as an example of that which  
mixed into fiber the substance which comprised  
these performance, the method is revealed  
wherein copper or a copper compound is  
made to mix into acrylonitrile type fiber, and in  
Unexamined Japanese Patent No. 2-99606, the  
method wherein silicic acid zinc fine particle  
which consists of zinc oxide and silicon dioxide  
is mixed into a polyester fiber, and in  
Unexamined Japanese Patent No. 3- 59108,  
the method wherein inorganic and/or an organic  
germanium compound is mixed into synthetic  
fiber is disclosed.

However, the trial which makes a  
polyurethane elastic fiber provide anti-microbe \*  
deodorant property ability was not made at all.

【0003】

[0003]

【発明が解決しようとする課  
題】  
上述した従来の技術による繊維

## [PROBLEM ADDRESSED]

Fiber PRIOR ART mentioned the above is  
synthetic fiber, such as polyester, polyamide,  
and polyacrylonitrile.

は、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル等の合成繊維であり、これらの繊維はそれ自体系、編織物としての製品となり、衣料の場合には直接身体に接するという用途上及び保健上見地からの要望に応じて開発されたものである。しかし、ポリウレタン弾性繊維は、その特性からそれ自体のみで編織物にされることなく、他の天然、合成繊維との組合せにより使用される。即ちコアスパンヤーン系ではポリウレタン弾性繊維を芯とし綿スライバーで被覆し、フィラメントツイストヤーン系では綿糸、ポリアミドフィラメント等をポリウレタン繊維を芯として被覆している。織物とする場合はこれらのコアスパンヤーン系やツイストスパンヤーン系単独で、又は他の繊維と共に織成され、編物においても他の合成繊維等と共に交編成され、ポリウレタン弾性繊維の糸、編織物中に占める割合は非常に低いのが通例である。従って、被覆したり編織時に併用する繊維に抗菌・消臭性能を付与するのみで、従来はポリウレタン弾性繊維自体に抗菌・消臭効果を付与することについては考慮されていなかった。

**【0004】**

しかしながら、本発明者等は、上記のような使用状態であってもポリウレタン弾性繊維自体に抗菌・消臭性能を具備させておけばその効果を更に増加することができ、また、被覆や編織成時に併用する繊維に抗菌・消臭

These fiber makes a product in itself as the thread and the knit fabric.

In the case of clothes, it has been developed responding to the request from a health standpoint and on the application of contacting the direct body.

However, from its characteristics, a polyurethane elastic fiber is used by the combination with the other nature and synthetic fiber, not making a knit fabric only by itself.

That is, with a cored yarn thread, a polyurethane elastic fiber is made as a core and it covers by the cotton sliver, and with the filament twist yarn thread, the cotton yarn, the polyamide filament, etc. are covered making a polyurethane fiber as a core.

When making a woven fabric, these cored yarn and a twist spun yarn are used alone, or it weaves with other fiber, and Also in a knitted fabric, it weaves with the other synthetic fiber etc., and usually the ratio for which it accounts in yarn and the knitted or woven textile of a polyurethane elastic fiber is very low.

Therefore, conventionally it did not consider about providing an anti-microbe \* deodorizing effect to the polyurethane elastic fiber itself, but only by provided anti-microbe \* deodorant property ability for fiber used together at the time of covering or weaving.

**[0004]**

However, these inventors expected that even in the above working conditions, if they make the polyurethane elastic fiber itself comprise anti-microbe \* deodorant property ability, the effect can be increased further, and, by providing anti-microbe \* deodorant property ability to a polyurethane elastic fiber, when anti-microbe \* deodorant property ability is not provided by

性能が付与されていない場合にもポリウレタン弾性繊維に抗菌・消臭性能を付与することによって、製品に該性能について徐放性効果を与えることができることを予期し、研究の結果、本発明に到達したものである。

**【0005】**

本発明者等は、繊維自体が有する本来の性能を損うことなく抗菌・消臭性能を併せ持つと共に、染色してもその効果が発揮され安全性にも優れたポリウレタン弾性繊維を得ることを目的として鋭意検討した結果、抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を、ポリウレタン重合体溶液中に適量混合し紡糸することにより本発明を完成したものである。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、平均粒径が5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体をポリウレタン重合体溶液に混合し、該重合体溶液を紡糸することによって得られる改質ポリウレタン弾性繊維に係るものである。

**【0007】**

本発明において用いられるポリウレタン重合体溶液は、ポリエ

ther fiber used together at the time of cover or knitting weaving, a sustained release effect could be given to a product about this property, and this invention was reached as a result of research.

**[0005]**

These inventors examined earnestly for the purpose of obtaining the polyurethane elastic fiber which have anti-microbe \* deodorant property ability, without impairing the inherent property which fiber itself has, and even when it dyed, whose effect is still demonstrated and it is excellent also in safety.

As a result this invention was completed by carrying out suitable amount mixing of the amorphous silicate powder chosen out of bivalent heavy metal of zinc, copper, or nickel, and the porous silica microcapsule to which carried out the inclusion of the antimicrobial, in a polyurethane polymer solution, and carrying out fiber-formation.

**[0006]****[SOLUTION OF THE INVENTION]**

This invention concerns on the reformed polyurethane elastic fiber obtained by mixing the amorphous silicate fine particle selected out of bivalent heavy metal of zinc, copper, or nickel, with the porous silica microcapsule to which carried out the inclusion of the antibacterial agent 5 microns or less of the average particle diameter, in a polyurethane polymer solution, and carrying out fiber-formation of this polymer solution.

**[0007]**

The polyurethane polymer solution used in this invention is a substantially linear polyurethane polymer solution which comprises so-called frail



ーテル系、ポリエステル系又はポリエーテル・エステル系等の末端に水酸基を有する線状ポリヒドロキシ化合物と、過剰のジイソシアネート化合物、及び実質的に2個の活性な水素基を有する鎖伸長剤を極性溶媒中で反応させて得られる、所謂柔いセグメントと硬いセグメントとからなる実質的に線状のポリウレタン重合体溶液であり、特に原料や製造方法等が限定されるものではない。又、該ポリウレタン重合体溶液を用いて本発明の改質ポリウレタン弾性繊維を成形する方法は乾式又は湿式紡糸法等の公知の方法でよい。そしてその繊度は特に限定されるものではない。又、ポリウレタン重合体溶液中に、通常用いられる酸化チタン等の艶消剤、紫外線防止剤、酸化防止剤等を添加することができる。

#### 【0008】

本発明に用いられる抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルは、抗菌剤溶液に球形多孔質シリカを浸漬、乾燥する等の手段によって得られ、抗菌剤としては、ケイ素を含有する第4アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム、ポリヘキサメチレンバイグアナイド塩酸塩、パラクロルメタキシレノール等が挙げられる。該抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルは、紡糸時にノズル詰りや糸切れが発生するのを防止するため、5ミクロン以下であることが好ましい。

segment and hard segment, and which is obtained from reaction in a polar solvent of the linear polyhydroxy compound which has a hydroxyl group at the terminal of, such as a polyether type, a polyester type, or a polyether\* ester type, and an excessive diisocyanate compound, and chain extender which has two active hydrogen groups substantially.

Neither a raw material, nor a manufacturing method is in particular limited.

Moreover, the method of forming the reformed polyurethane elastic fiber of this invention using this polyurethane polymer solution may be well-known methods, such as a dry or a wet spinning method.

And in particular the size is not limited.

Moreover, in a polyurethane polymer solution, flattening agents, such as the titanium oxide, ultraviolet rays inhibitor, antioxidant usually used, etc. can be added.

#### [0008]

The porous silica microcapsule to which carried out the inclusion of the antibacterial agent used for this invention is obtained by immersing a globular form porous silica to an antibacterial agent solution, and drying, etc. As an antibacterial agent, the quaternary ammonium salt containing a silicon, a benzalkonium chloride, polyhexamethylene biguanide hydrochloride, a para chloro meta-xyleneol, etc. are mentioned.

In order to prevent that a nozzle stuffing and thread breakage occur at the time of fiber-formation, as for the porous silica microcapsule to which carried out the inclusion of this antimicrobial, it is preferable that it is 5 microns or less.

## 【0009】

又、本発明で用いられる亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体は平均粒径が上述の多孔質シリカマイクロカプセル同様に5ミクロン以下が好ましい。この重金属の無定形ケイ酸塩粉体は、例えば特開平2-265644号に開示されている方法によって得られたものを乾燥して用いることができる。

## 【0010】

後述する実施例の記載から明らかな通り、上記の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセル単独、又は無定形ケイ酸塩粉体の単独では効果が低く、両者を混合して始めて本発明の効果が得られる。多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体の混合割合は、多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体が重量比で1:5～1:10の範囲となるように混合することが好ましい。また、ポリウレタン重合体に対する多孔質シリカマイクロカプセルと、無定形ケイ酸塩粉体との合計の混合割合は、5～10重量%の範囲で選定される。

## 【0011】

ポリウレタン重合体溶液に多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体を混合し紡糸するには、ポリウレタン重合体溶液に直接これら添加材を添加して紡糸するか、又は予めポリウレタン重合体溶液と同一の溶媒に添加材を分散させ、紡糸直

## [0009]

Moreover, as for amorphous silicate fine particle used with this invention, which was selected out of bivalent heavy metal of zinc, copper, or nickel, as the same as that of above-mentioned silica microcapsule porous, 5 microns or less of average particle diameter are preferable.

As for the amorphous silicate fine particle of this heavy metal, that which was obtained by the method disclosed by the Unexamined Japanese Patent 2-265644, and dried can be used, for example.

## [0010]

In independent usage of the porous silica microcapsule to which carried out the inclusion of the antibacterial agent of an above, or an amorphous silicate fine particle, an effect is low as clear from a description of the Example mentioned later. Both are to be mixed and then the effect of this invention is obtained for the first time.

In the mixing rate of a porous silica microcapsule and an amorphous silicate powder, it is preferable to mix so that a porous silica microcapsule and an amorphous silicate powder may be in the range of 1:5-1:10 by weight ratios.

Moreover, the mixing rate of the total with the porous silica microcapsule with respect to a polyurethane polymer and an amorphous silicate powder is to be specified in 5-10weight% of the range.

## [0011]

In order to mix and carry out fiber-formation of a porous silica microcapsule and the amorphous silicate powder to a polyurethane polymer solution, any methods are possible such as, carrying out fiber-formation by adding these additives directly to a polyurethane polymer solution, or using the solvent of the same as a polyurethane polymer solution to disperse an additive previously, and carrying out injection

前にポリウレタン重合体溶液に該分散液を1定量ずつ注入混合し紡糸するか、或いは予めポリウレタン重合体溶液の1部中に添加材を分散させておき、該分散液を紡出直前に1定量ずつポリウレタン重合体溶液に注入しながら紡糸する等の如何なる方法によってもよい。本発明の改質ポリウレタン弾性繊維は、前述した如く、従来より知られているポリウレタン弾性繊維の多種の用途に利用することができる。

## 【0012】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。実施例中の部はすべて重量部を示す。

## 【0013】

繊維度、強度、伸度は日本化学繊維協会技術委員会、スパンデックス技術小委員会、昭和53年10月発行の「ポリウレタンフィラメント糸試験方法」により測定した。又、300%モジュラスは300%伸長時における抗張力(g/d)を測定した。消臭性能の測定は、試料を70℃、1時間予備乾燥した後、標準状態の雰囲気下にさらし、試料10gを3リットルのテドラーバック内に夫々トリメチルアミン100ppm、硫化水素100ppm、アンモニア100ppmの濃度を封入した雰

mixing of this dispersion liquid by constant degrees to a polyurethane polymer solution just before fiber-formation and carrying out fiber-formation, or in advance dispersing additives in 1 part of the polyurethane polymer solution, and injecting this dispersion liquid in a polyurethane polymer solution by constant degrees just before spin-out and carrying out fiber-formation.

The reformed polyurethane elastic fiber of this invention can be utilized for the multiple application of a polyurethane elastic fiber known conventionally, as mentioned above.

## [0012]

## [Example]

Hereafter, the Example of this invention is specifically explained.

However, this invention is not limited to this range.

All the parts in an Example show weight part.

## [0013]

Size, strength, and the elongation were measured by the "polyurethane filament thread test method" issued in October, Showa 53, by Japanese chemical fiber association technical committee, Spandex technical subcommittee.

Moreover, 300% modulus measured the tensile strength at the time of 300% extension (g/d).

A measurement of deodorant ability was measured by the method in which a sample was dried at 70 degree C for 1 hour for predrying, and was exposed to the atmosphere of standard condition, and the 1 hour process of the 10g of the samples was carried out in the atmosphere which sealed the concentration of trimethylamine 100 ppm, 100 ppm of hydrogen sulfides, and ammonia 100 ppm in 3-liter Tedlar bag.

圃気下で 1 時間処理し、処理後のガス濃度の変化を測定し次式で求めた。

脱臭率 (%) =  $\left[ \frac{(\text{初期ガス濃度} - \text{残留ガス濃度})}{(\text{初期ガス濃度})} \right] \times 100$

#### 【0014】

抗菌性能は、繊維製品衛生加工協議会の抗菌防臭加工製品の加工効果評価試験マニュアルの菌数測定法にて測定した。その方法は次の通りである。

#### 【0015】

菌数測定法

黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus IFO 12732) を試験菌体とし、これを予め普通ブイヨン培地で  $5 \sim 30 \times 10^5$  個/ml となるよう培養調製し、試験菌懸濁液とする。該懸濁液 0.2ml を滅菌処理したネジ付バイアル瓶中の試料 0.2g に均一に接種し、 $35 \sim 37^\circ\text{C}$ 、18 時間静置培養後、容器中に滅菌緩衝生理食塩液を 20ml 加え、手で振幅約 30cm で  $25 \sim 30$  回強く振盪して試験中の生菌を液中に分散させる。この分散菌液より滅菌緩衝生理食塩液で希釈系列を作り、各段階の希釈液 1ml を各々滅菌シャーレに入れ、標準寒天培地の約 15ml 混釈平板を作成 (同一希釈につき平板 2 枚を作成) する。これを  $35 \sim 37^\circ\text{C}$  で 24 ~ 48 時間培養した後、生育したコロニー数を計測し、その希釈倍数を乗じて試料中の生菌数を算出した。希釈倍数は培養容器中の菌分散液を基準としたもの

The change of the gas concentration after the process was measured and calculated by the following formula.

Deodorizing percentage (%) =  $\left[ \frac{(\text{initial stage gas concentration} - \text{residual gas concentration})}{(\text{initial stage gas concentration})} \right] \times 100$

#### [0014]

The antimicrobial activity was measured by the number measuring method of microbes of the working effect evaluation test manual of the antibacterial deodorization processing product of a fiber product sanitary finishing conference.

The method is as follows.

#### [0015]

The number measuring method of microbes

The Staphylococcus aureus (Staphylococcus aureus IFO 12732) was made into test microbial cells, and culture preparation of this was carried out so that it might usually be set to  $5 \sim 30 \times 10^5$  pieces/ml by the bouillon media, in advance, and this was an examination bacteria suspension.

It inoculated homogeneously 0.2 ml of these suspensions in 0.2g of the samples in the vial container with a screw which had been sterilized.

20 ml of sterilization buffer physiological saline solutions was added after 18 hour stationary culture at  $35 \sim 37$  degree C, in a container, by shaking strongly 25 to 30 times with the amplitude of about 30 cms, by hand, the living microbe of the test was dispersed in the liquid.

The dilution series was made with a sterilization buffer physiological saline solution, from this microbe-dispersed liquid, and 1 ml of the dilution liquid of each step was put into each sterilization Petri dish, and about 15 ml mixing dilution flat plate of a standard agar medium was prepared (flat plate 2 sheet was prepared per same dilution).

After cultivating this for 24 to 48 hours at  $35 \sim 37$  degree C, the grown colony count was measured, the dilution multiple was multiplied,

で、次式より算出した。

生菌数 = コロニー数 × 20 × 希釈  
倍数

そして効果の判定は無加工標準  
布と試料3検体の平均菌数を基  
に次式で増減値差を求め、1.6  
以上を抗菌効果有りとした。

and the number of living microbes in a sample  
was calculated.

The dilution multiple is that which was on the  
basis of the microbe dispersion liquid in a  
culture container, and was calculated from the  
following formula.

Number of living microbes = colony count  
\* 20 \* dilution multiple And as for the evaluation  
of an effect, the increase and decrease  
deviation was calculated by the following  
formula on the basis of the number of mean  
bacteria of unprocessed standard cloth and  
sample 3 test substance, and 1.6 or more the  
was considered as having antimicrobial effect.

【0016】

[0016]

【数1】

[Equation 1]

$$\text{増減値差} = \log \left( \frac{\bar{B}}{\bar{A}} \right) - \log \left( \frac{\bar{C}}{\bar{A}} \right)$$

$\bar{A}$  : 無加工標準布に試験菌を接種直後、分散回収した平均菌数

$\bar{B}$  : 無加工標準布に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

$\bar{C}$  : 試料に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

Increase and decrease deviation = ...

A: Average number of microbes collected dispersely, right after inoculation of  
test microbe on unprocessed standard cloth

B: Average number of microbes collected dispersely, after 18 hour-culture after  
inoculation of test microbe on unprocessed standard cloth

C: Average number of microbes collected dispersely, after 18 hour-culture after  
inoculation of test microbe on the sample

【0017】

実施例1

[0017]

Example 1

平均分子量 2,000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 2,644 部に対し、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート 595 部を反応容器に加え、 $N_2$  雰囲気下 80~90°C で 60 分攪拌反応させてプレポリマーを作成後ジメチルホルムアミド 3,239 部で希釈した。別に準備したジメチルホルムアミド 6,747 部とエチレンジアミン 8 部、ジエタノールアミン 1 部の溶液にこの溶媒希釈プレポリマーを添加、攪拌反応して粘稠な濃度 27% ポリウレタン重合体溶液を得た。ポリヘキサメチレンバイグアナイド塩酸塩 20% 水溶液を球形多孔質シリカに浸漬、乾燥させ、49% 内包させた平均粒径 2.2 ミクロンの多孔質シリカマイクロカプセル（以下添加材 A と略称する）4 部と平均粒径 1 ミクロンの酸化亜鉛からなる無定形ケイ酸塩粉末（ラサ工業株式会社製、商品名 KD-211）（以下添加材 B と略称する）36 部をジメチルホルムアミド 100 部に分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体 100 部に対し添加材 A が 0.5 部、添加材 B が 4.5 部の割合で混入されるように該分散溶液を添加した。該溶液を直径 0.1 m / m の孔径を有する孔数 20 個の紡糸口金より湿式紡糸し 140 デニールのポリウレタン弾性繊維（試料 2）を得た。この物性は繊度 140 (d)、強度 1.275 (g / d)、伸度 554 (%), 300% モジュラス 0.311 (g / d) であった。

To polytetra methylene ether glycol 2,644 parts of average molecular weight 2,000, 4,4'-diphenylmethane diisocyanates 595 parts was added to the reaction vessel, stir reaction was carried out at 80-90 degree C in the atmospheres of  $N_2$  for 60 minutes, the prepolymer was created, and diluted by 3,239 parts of dimethylformamides.

The solution of dimethylformamide 6,747 parts, ethylenediamine 8 parts, and diethanolamines 1 part, prepared separately, this solvent dilution prepolymer was added and carried out stir reaction, and viscous concentration 27% polyurethane polymer solution of was obtained.

Aqueous solution of 20% of polyhexamethylene biguanide hydrochloride was immersed to a globular form porous silica, and it was made to dry.

4 parts of the porous silica microcapsules of 2.2 microns of average particle diameters made to include 49% (additive A, hereafter) and 36 parts of the amorphous silicate powder which consist of the zinc oxide of 1 micron of average particle diameters (Rasa Industries, Ltd., brand name KD-211) (additive B, hereafter) were made to disperse in 100 parts of dimethylformamides, and this distribution solution was added just before fiber-formation in such a way that additive A was added 0.5 parts and additive B was added 4.5 parts to 100 parts of polyurethane polymers.

From the spinnerets equipped with 20 holes each having the diameter of the pore size 0.1 m / m, the wet spinning was carried out to this solution, and the 140-denier polyurethane elastic fiber (sample 2) was obtained.

This physical property were fineness 140 (d), the strength 1.275 (g/d), elasticity 554(%), and the 300% modulus 0.311 (g/d).

## 【0018】

比較のために添加材 A と添加材 B とを添加しないで紡出した 140 デニールのポリウレタン弾性繊維（試料 1）を得た。この物性は繊度 144 (d)，強度 1.361 (g/d)，伸度 575 (%)，300 % モジュラス 0.321 (g/d) であり、試料 1 と比較しても添加材を加えた試料 2 の物性は劣っていなかった。又、試料 2 を酸性染料（日本化薬株式会社製，Kayanol Blue N2G）を用いて浴比 1 : 50，酸性染料 2% (o.w.f.)，酢酸約 3.0% を添加し、90℃ で約 30 分間染色後、湯洗及び水洗し、染色されたポリウレタン弾性繊維（試料 3）を得た。同様にして試料 1 を酸性染料で染色して染色されたポリウレタン弾性繊維（試料 4）を得た。試料 1，2，3，4 について JIS 0217-1976 「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」2.2(1) 洗い方番号 103 に基づいて洗濯をし、洗濯 0，10 回の抗菌性能試験と、試料 1，2，3，4 についてトリメチルアミン，硫化水素に対する消臭性能を測定しその結果を表 1 に示した。

## 【0019】

## 【表 1】

## [0018]

The 140-denier polyurethane elastic fiber (sample 1) which spun out without adding additive A and additive B for a comparison was obtained.

This physical property were fineness 144 (d), the strength 1.361 (g/d), elasticity 575(%), and the 300% modulus 0.321 (g/d).

Even when compared with the sample 1, the physical property of the sample 2 which added the additive was not deteriorated.

Moreover, a bath ratio 1:50, 2% (o. w.f.) of acid dyes, and about 3.0% of acetic acid were added to the sample 2 using the acid dye (Nippon Kayaku K.K., Kayanol Blue N2G), and after about 30 minutes dyeing at 90 degree C, a hot water rinsing and washing in water were carried out, and the dyed polyurethane elastic fiber (sample 3) was obtained.

The polyurethane elastic fiber (sample 4) dyed by dyeing a sample 1 by the acid dye similarly was obtained.

Sample 1, 2, 3, and 4 were washed in the manner according to JIS0217 - 1976 "display symbol and display method, about the handling of a fiber product" 2.2(1) washing method 103, and Antimicrobial activity examination of 0 and 10 times washing was carried out and deodorant ability with respect to trimethylamine and hydrogen sulfide was measured about sample 1, 2, 3, and 4, and the result is shown to Table 1.

## [0019]

## [Table 1]

項目 試料No	抗 菌 性 能			
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定
試料 1	0.5	無し	0.5	無し
試料 2	3.6	有り	5.5	有り
試料 3	3.6	有り	5.5	有り
試料 4	0.5	無し	0.5	無し

項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料 1	100	71	29	100	100	0
試料 2	100	30	70	100	30	70
試料 3	100	28	72	100	29	71
試料 4	100	74	26	100	100	0

Upper Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [1-4]

Top Two Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

Antimicrobial Activity; Increase and decrease deviation, washing 0 times;

Evaluation; Increase and decrease deviation, washing 10 times; Evaluation

Left Column of "Evaluation" :

Negative; Positive; Positive; Negative

Right Column of "Evaluation":

Negative; Positive; Positive; Negative

Lower Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [1-4]

Top Three Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:



## Deodorant ability

Trimethylamine (p.p.m.); Hydrogen sulfide (p.p.m.)

At 0 minutes; After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%); At 0 minutes;

After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%)

## 【0020】

表1の結果から明らかな如く、ポリウレタン重合体溶液に添加材A及び添加材Bを添加した改質ポリウレタン弾性繊維は、染色の有無に関係なく、試料1, 4の無混合品に比べ抗菌・消臭性能を具備しており、洗濯によってもこれらの性能が失われることはなかった。

## 【0021】

## 実施例2

予めジメチルホルムアミド 100部に添加材Aを7部、添加材Bを45.5部分散させておき、紡糸直前に実施例1と同様に得られたポリウレタン重合体 100部に対し、添加材Aが1部、添加材Bが6.5部になるように混合添加し、140デニールのポリウレタン弾性繊維(試料5)を得た。この物性値は繊維度 142(d), 強度 1.269 (g/d), 伸度 560(%), 300%モジュラス 0.322 (g/d)であった。又、試料5を実施例1同様に染色処理し試料6を得た。同様に予めジメチルホルムアミド 100部に添加材Aを9部、添加材Bを51部分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体 100部に対し添加材Aが1.5部、添加材Bが

## [0020]

The reformed polyurethane elastic fiber which added additive A and additive B in the polyurethane polymer solution has comprised anti-microbe \* deodorant property ability regardless of the existence of coloring compared with the non-mixed goods of sample 1,4, clearly from the result of Table 1.

These properties were not lost even by washing.

## [0021]

## Example 2

To 100 parts of dimethylformamides were made to disperse additive A 7 parts and 45.5 parts of additive B in advance, To 100 parts of the polyurethane polymers obtained like Example 1 just before fiber-formation, was carried out mixed addition in such a way that additive A might be 1 part and additive B might be 6.5 parts.

The 140-denier polyurethane elastic fiber (sample 5) was obtained.

This physical property value was fineness 142 (d), the strength 1.269 (g/d), elasticity 560(%), and the 300% modulus 0.322 (g/d).

Moreover, the dyeing process of the sample 5 was carried out like Example 1, and the sample 6 was obtained.

To 100 parts of dimethylformamides were made to disperse similarly additive A 9 parts and 51 parts of additive B in advance, Just before fiber-formation, to 100 parts of polyurethane polymers was carried out mix addition in such a way that additive A might be 1.5 parts and additive B might be 8.5 parts.

The 140-denier polyurethane elastic fiber

8.5 部になるように混合添加し、140 デニールのポリウレタン弾性繊維（試料 7）を得た。この物性値は繊度 141 (d)、強度 1.410 (g/d)、伸度 580 (%), 300 % モジュラス 0.341 (g/d) であった。又、試料 7 を実施例 1 同様に染色処理し試料 8 を得た。試料 5 ~ 8 について実施例 1 同様に抗菌性能、消臭性能を測定しその結果を表 2 に示す。

(sample 7) was obtained.

This physical property value were fineness 141 (d), the strength 1.410 (g/d), elasticity 580(%), and the 300% modulus 0.341 (g/d).

Moreover, the dyeing process of the sample 7 was carried out like Example 1, and the sample 8 was obtained.

An antimicrobial activity and deodorant ability were measured about samples 5-8, like Example 1, and the result is shown in Table 2.

【0022】

[0022]

【表 2】

[Table 2]

項目 試料No	抗 菌 性 能			
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定
試料5	4.2	有り	5.5	有り
試料6	4.2	有り	5.5	有り
試料7	5.1	有り	5.5	有り
試料8	5.1	有り	5.5	有り

項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料5	100	10	90	100	17	83
試料6	100	8	92	100	15	85
試料7	100	8	92	100	9	91
試料8	100	5	95	100	2	98

Upper Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [5-8]

Top Two Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

Antimicrobial Activity; Increase and decrease deviation, washing 0 times;

Evaluation; Increase and decrease deviation, washing 10 times; Evaluation

Left Column of "Evaluation" :

Positive; Positive; Positive; Positive

Right Column of "Evaluation":

Positive; Positive; Positive; Positive

Lower Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [5-8]

Top Three Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

## Deodorant ability

Trimethylamine (p.p.m.); Hydrogen sulfide (p.p.m.)

At 0 minutes; After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%); At 0 minutes;

After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%)

## 【0023】

表2の結果より、添加材A、添加材Bの添加量を変化させても改質ポリウレタン弾性繊維は物性値にも異状がなく、また表1の試料1、4に比べて抗菌・消臭性能が著しく向上していた。

## 【0024】

## 比較例1

実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液を用いて、予めジメチルホルムアミド100部に添加材Aのみを5部分散させて、紡糸直前にポリウレタン重合体100部に対し添加材Aが0.3部及び0.5部になるように混合して夫々のポリウレタン重合体溶液を実施例1と同様に紡糸し、140デニールのポリウレタン弾性繊維(試料9、10)を得た。その物性は試料9では繊度141(d)、強度1.413(g/d)、伸度578(%), 300%モジュラス0.341(g/d)で、試料10では繊度140(d)、強度1.288(g/d)、伸度575(%), 300%モジュラス0.325(g/d)であり、糸質としては異状なかった。夫々の試料について抗菌・消臭性能を測定しその結果を表3に示した。

## 【0025】

## [0023]

From the result of Table 2, even when it changes the additional amount of additive A and additive B, the reformed polyurethane elastic fiber does not have trouble in physical property value, either, and compared with sample 1,4 of Table 1, anti-microbe \* deodorant property ability was improving remarkably.

## [0024]

## Comparative Example 1

100 parts of dimethylformamides were made to disperse 5 parts only of additive A in advance, using the polyurethane polymer solution obtained like Example 1, and it mixed so that additive A might become 0.5 parts and 0.3 parts to 100 parts of polyurethane polymers just before fiber-formation, and fiber-formation of each polyurethane polymer solution was carried out like Example 1.

The 140-denier polyurethane elastic fiber (samples 9, 10) was obtained.

The physical property were fineness 141 (d), the strength 1.413 (g/d), elasticity 578(%), and the 300% modulus 0.341 (g/d) by the sample 9, and were fineness 140 (d), the strength 1.288 (g/d), elasticity 575(%), and the 300% modulus 0.325 (g/d) by the sample 10.

As a thread quality, it was normal.

Anti-microbe \* deodorant property ability was measured about each sample, and the result was shown in Table 3.

## [0025]

【表 3】

[Table 3]

項目 試料No	抗 菌 性 能					
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定		
試料9	1.1	無し	1.0	無し		
試料10	1.7	有り	1.7	有り		
項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率(%)	0分	60分後	消臭率(%)
試料9	100	72	28	100	100	0
試料10	100	70	30	100	100	0

Upper Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [9, 10]

Top Two Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

Antimicrobial Activity; Increase and decrease deviation, washing 0 times;

Evaluation; Increase and decrease deviation, washing 10 times; Evaluation

Left Column of "Evaluation":

Negative; Positive

Right Column of "Evaluation":

Negative; Positive

Lower Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [9, 10]

Top Three Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

Deodorant ability

Trimethylamine (p.p.m.); Hydrogen sulfide (p.p.m.)

At 0 minutes; After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%); At 0 minutes;

After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%)

#### 【0026】

表3から明らかな如く、添加材A単独をポリウレタン重合体溶液に混合したポリウレタン弾性繊維は、添加材Aをポリウレタン重合体 100 部に対し 0.5 部混合させた場合には抗菌性能は具備されるがその割合は低く、硫化水素に対する消臭性能はなく、添加材Aを単独で混合したのみでは所望の目的を達成することができない。

#### 【0027】

##### 比較例 2

実施例 1 と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液を用いて、予めジメチルホルムアミド 100 部に対し添加材 B のみを 50 部分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体 100 部に対し添加材 B が 5 部及び 7.5 部になるように混合し夫々のポリウレタン重合体溶液を実施例 1 と同様に紡糸し、140 デニールのポリウレタン弾性繊維（試料 11, 12）を得た。その物性は試料 11 では繊度 142 (d), 強度 1.269 (g/d), 伸度 560 (%), 300%モジュラス 0.322 (g/d) で、試料 12 では繊度 140 (d), 強度 1.36 (g/d), 伸度 575%, 300%モジュラス 0.328 (g/d) であり、糸質としては異常なかった。夫々の試料について抗菌・

#### [0026]

Clearly from Table 3, although an antimicrobial activity was given, as for the polyurethane elastic fiber which mixed an additive A independent in the polyurethane polymer solution, when 0.5 parts of additive A to 100 parts of polyurethane polymers were mixed, the ratio was low and the deodorant ability with respect to a hydrogen sulfide could not be found. The desired object cannot be realized only by having mixed additive A independently.

#### [0027]

##### Comparative Example 2

50 parts of only additive B were dispersed to 100 parts of dimethylformamides in advance using the polyurethane polymer solution obtained like Example 1, and it mixed so that additive B may become 7.5 parts and 5 parts to 100 parts of polyurethane polymers just before fiber-formation, and fiber-formation of each polyurethane polymer solution was carried out like Example 1.

The 140-denier polyurethane elastic fiber (samples 11 and 12) was obtained.

The physical property were fineness 142 (d), the strength 1.269 (g/d), elasticity 560(%), and the 300% modulus 0.322 (g/d) by the sample 11, and were fineness 140 (d), the strength 1.36 (g/d), 575% of elasticities, and the 300% modulus 0.328 (g/d) by the sample 12.

As a thread quality, it was normal.

Anti-microbe \* deodorant property ability was measured about each sample, and the result was shown in Table 4.

消臭性能を測定しその結果を表  
4に示した。

【0028】

[0028]

【表4】

[Table 4]

項目 試料No	抗 菌 性 能					
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定		
試料11	1.3	無し	1.1	無し		
試料12	1.5	無し	1.2	無し		
項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料9	100	30	70	100	28	78
試料10	100	8	92	100	9	91

Upper Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [11, 12]

Top Two Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

Antimicrobial Activity; Increase and decrease deviation, washing 0 times;

Evaluation; Increase and decrease deviation, washing 10 times; Evaluation

Left Column of "Evaluation":

Negative; Negative

Right Column of "Evaluation":

Negative; Negative

Lower Half:

Left Column (Sample No.):

Sample [9, 10]

Top Three Rows (Categories), Top to Bottom, Left to Right:

Deodorant ability

Trimethylamine (p.p.m.); Hydrogen sulfide (p.p.m.)

At 0 minutes; After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%); At 0 minutes;

After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%)

#### 【0029】

表4から明らかな如く、添加材Bのみを混合したポリウレタン弾性繊維は、消臭性能は具備しているが抗菌性能に劣り、添加材Bのみの混合では所望の目的を達成することはできない。

#### [0029]

Although deodorant ability was given, the polyurethane elastic fiber which mixed only additive B was deteriorated in terms of an antimicrobial activity and could not achieve the desired objective by mixing of only additive B, clearly from Table 4.

#### 【0030】

応用例

予めジメチルホルムアミド 100 部に対し添加材Aを 9 部、添加材Bを 51 部分散させておき、実施例1と同様にし得られたポリウレタン重合体溶液に、紡糸直前にポリウレタン重合体 100 部に対し添加材Aが 1.5 部、添加材Bが 8.5 部になるように分散液を混合添加し、直径 0.1mmφの孔数6個を有する紡糸口金より湿式紡糸法で 40 デニールの改質ポリウレタン弾性繊維を得た。該改質ポリウレタン弾性繊維を芯として、抗菌・消臭処理をしていないS撚 14 デニールのナイロン糸で被覆し、更にZ撚 14 デニールのナイロン糸でダブル被覆した糸を公知の方法により作った。該糸と 30 デニールナイロン糸を 1:1 給糸でパンティストッキング編機によりパンティストッキング 30 足を試編した。

#### [0030]

The example of application

Additive A 9 parts and 51 parts of additive B were dispersed to 100 parts of dimethylformamides in advance. Mixed addition of the dispersion liquid was carried out in the polyurethane polymer solution obtained like Example 1 so that additive A may become 1.5 parts and B, 8.5 parts to 100 parts of polyurethane polymers just before fiber-formation.

From the spinneret with 6 holes each having a diameter of 0.1 mm (phi) the 40-denier reformed polyurethane elastic fiber was obtained by the wet spinning method.

The thread which was covered with the nylon thread of 14 deniers of S twistings which make this reformed polyurethane elastic fiber as a core, and are not carrying out the anti-microbe \* deodorizing process, and was further double-covered with the nylon thread of 14 deniers of Z twistings was made by the well-known method.

Trial weaving of 30 pairs of panty hoses was carried out with this yarn and 30 denier nylon yarn by the panty hose knitting machine by 1:1 yarn feeding.

Based on "the display symbol and the display method, about the handling of a fiber product"



この各試料を JIS L 0217-1976 「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」 2.2(1) 洗い方番号 103 に基づいて 0, 10, 20, 30, 40, 50 回洗濯し、その都度レッグ部より大きさ 10cm×10cm の試料を採取し、抗菌・消臭性能を測定し表 5 に示した。尚、この試料中の改質ポリウレタン弾性繊維の占める重量割合は約 15% であった。

JIS L0217-1976 2.2(1) washing method number 103, wash of each of these sample was carried out 0, 10, 20, 30, 40, and 50 times.

A size 10cm\*10cm sample is extracted from a leg part each time, and anti-microbe \* deodorant property ability was measured, and it was shown in Table 5.

In addition, the weight ratio for which the reformed polyurethane elastic fiber in this sample accounts was about 15%.

【0031】

[0031]

【表 5】

[Table 5]

抗 菌 性 能			消 臭 性 能					
洗 濯 回 数	増減値差	判定	アンモニア (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
			0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
0	1.8	有り	100	48	52	100	78	22
10	4.2	有り	100	48	52	100	80	20
20	4.2	有り	100	46	54	100	80	20
30	4.1	有り	100	44	56	100	80	20
40	4.1	有り	100	48	52	100	78	22
50	4.0	有り	100	44	56	100	80	20

Top Row, Left to Right:

Antimicrobial Activity; Deodorant Ability

Second Row, Left to Right:

Number of Times of Wash

Increase and Decrease Deviation

Evaluation

Ammonia (p.p.m.)

At 0 minutes; After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%)

Hydrogen Sulfides (p.p.m.)

At 0 minutes; After 60 minutes; Degree of deodorant effect (%)

Column of "Evaluation":

Positive [all of them]

#### 【0032】

本応用例からも明らかな如く、改質ポリウレタン弾性繊維に他の抗菌・消臭性能のない繊維を被覆したとしても改質ポリウレタン弾性繊維の具備した抗菌・消臭性能について徐放的効果が顕出されることか明らかで実用的である。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

上述の実施例、応用例から明らかなように、本発明によればポリウレタン重合体溶液中に、平均粒径 5 ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、紡糸した改質ポリウレタン弾性繊維は、物性を損うことなく抗菌・消臭性能が充分具備され、しかも染色してもこれらの性能は失われず、又、他の非抗菌・非消臭繊維と共に用いてもその徐放的効果が発揮される改質ポリウレタン弾性繊維を提供することができる。

#### [0032]

As clear also from this example of application, the controlled release-effect appeared about the anti-microbe \* deodorizing performance which the reformed polyurethane elastic fiber has, though other fiber which does not have anti-microbe \* deodorizing performance in the reformed polyurethane elastic fiber was covered. It is practical.

#### [0033]

##### [EFFECT OF THE INVENTION]

Clearly according to above-mentioned Example and application example, with this invention, the reformed polyurethane elastic fiber to which is carried out fiber-formation after mixing the amorphous silicate fine particle selected out of bivalent heavy metal of zinc, copper, or nickel with the porous silica microcapsule to which is carried out the inclusion of the antibacterial agent of 5 microns or less of average particle diameters, in the polyurethane polymer solution, anti-microbe \* deodorant property ability is given sufficiently, without impairing a physical property, and these performance are not lost even when it dyes, and, even when it uses with other non-anti-microbe \* non-deodorizing fiber, the controlled release-effect is exhibited. Such a reformed polyurethane elastic fiber can be provided.

-----